

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **08-119771**(43)Date of publication of application : **14.05.1996**

(51)Int.Cl.

**C04B 41/83
C04B 35/495
C04B 38/00
H01L 41/193**(21)Application number : **06-289304**(71)Applicant : **KANEBO LTD**(22)Date of filing : **27.10.1994**(72)Inventor : **INA KATSUYOSHI
OMURA SEIJI****(54) PIEZOELECTRIC COMPOSITE MATERIAL**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a piezoelectric composite material having a sound impedance reduced to a level equivalent to a sound impedance of an organism or water and capable of readily carrying out polarization treatment.

CONSTITUTION: This piezoelectric composite material comprises porous piezoelectric ceramics, having 0.05-5mm pore diameter and 50-85% porosity and having globular open pores, whose open pore part is replaced with a resin. The composite material is obtained by preparing porous piezoelectric ceramics having 0.05-5mm pore diameter and 50-85% porosity and globular open pores and permeating the open pore part with a liquid resin and curing the liquid resin in this state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119771

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/83	D			
35/495				
38/00	3 0 3 Z			
		C 0 4 B 35/ 00	J	
		H 0 1 L 41/ 18	1 0 2	
		審査請求 未請求 請求項の数2	FD (全 7 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-289304

(22) 出願日 平成6年(1994)10月27日

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 伊奈 克芳

大阪府吹田市藤白台1丁目2番D33-110号

(72) 発明者 大村 誠司

兵庫県神戸市須磨区月見山本町1丁目3番6号

(54) 【発明の名称】 圧電複合材料

(57) 【要約】

【構成】気孔径が0.05~5mm、且つ、気孔率が50~85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックス、及び、その連通気孔部が樹脂で置換された形状の圧電複合材料、並びに、気孔径が0.05~5mm、且つ、気孔率が50~85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックスを準備し、その連通気孔部に液状の樹脂を浸透させ、そのままの状態に液状樹脂を硬化させることを特徴とする圧電複合材料の製造方法。

【効果】本発明により、音響インピーダンスが生体や水の音響インピーダンスと同等レベルまで低減され、且つ分極処理が容易な圧電複合材料が提供できる。又、この材料は、本発明の製造方法により製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気孔径が0.05～5mm、且つ、気孔率が50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックス、及び、その連通気孔部が樹脂で置換された形状の圧電複合材料。

【請求項2】 気孔径が0.05～5mm、且つ、気孔率が50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックスを準備し、その連通気孔部に液状の樹脂を浸透させ、そのままの状態に液状樹脂を硬化させることを特徴とする圧電複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、医療用診断装置や魚群探知機或いはソナー等に用いる圧電複合材料及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、生体や水を対象とした医療用診断装置や魚群探知機或いはソナー等の圧電性セラミックス素子材料として、チタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスをはじめとする種々の圧電性セラミックス材料が使用されている。しかし、これらの材料は音響インピーダンスが約 $30 \times 10^8 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ であり、生体や水の音響インピーダンス（約 $1.5 \times 10^8 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ ）に比べると著しく高いため、水中を伝わる音波が素子界面で反射し、送受信に支障をきたすという問題がある。そのため、圧電性セラミックスと樹脂を複合化することにより音響インピーダンスを低減させ、生体や水との整合性をとることが行われている。

【0003】圧電性セラミックスと樹脂を複合化する方法としては、圧電性セラミック粒子と液状の樹脂を混練し、その後樹脂を硬化させるのが一般的である。しかしながら、この複合材料では、圧電性セラミック粒子同士が完全に接触されているとは言い難く、そのため分極処理が不十分となり易く、圧電性能を十分に引き出せない場合が多い。

【0004】多孔質圧電性セラミックスの気孔部に樹脂を浸透させた圧電複合材料も報告されているが、現在までに報告されている多孔質圧電材料の気孔率は高々40%程度であり、更に閉気孔を多分に含んでいるため、気孔部を樹脂が完全に置換せず、複合化が不十分である。一方、発砲ウレタンフォームを用いて製造した高気孔率の多孔質圧電材料も提案されている。しかし、気孔率の増加とともにその機械的強度は大きく低下する。

【0005】従って、従来の多孔質圧電性セラミックスを用いて複合化する場合、閉気孔を多く含んだため樹脂が気孔部を浸透せず、又、高気孔率の多孔質圧電体であってもその骨格強度が低いため樹脂との複合化は困難である。つまり、圧電性セラミックスと樹脂との複合材料として満足いくものは未だ開発されていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】本発明者は上記の問題に鑑み、鋭意研究を続けた結果本発明を完成したものであって、その目的とするところは、生体や水の音響インピーダンスと同等レベルの音響インピーダンスを有し、且つ、分極処理が容易で、更に十分な機械的強度を有する多孔質圧電性セラミックスを用いた圧電複合材料及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

10 【問題点を解決するための手段】上述の目的の材料は、気孔径が0.05～5mm、且つ、気孔率が50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックス、及び、その連通気孔部が樹脂で置換された形状の圧電複合材料により達成され、上述の材料の製造方法は、気孔径が0.05～5mm、且つ、気孔率が50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックスを準備し、その連通気孔部に液状の樹脂を浸透させ、そのままの状態に液状樹脂を硬化させることを特徴とする圧電複合材料の製造方法により達成される。

20 【0008】本発明において重要なことは、圧電材料が完全に接続された状態で樹脂と複合化されているため、従来の複合材料では満足に実施できなかった分極が容易に実施できる材料及びその製造方法を提供できたことにある。更に、圧電性セラミックスが球状気孔を有する多孔質であるため、機械的強度は高く、且つ、連通気孔を有するため気孔部を完全に樹脂で置換できた。

30 【0009】以下本発明では、連通気孔を開気孔、連通でない単独の気孔を閉気孔とも表記する。尚、開気孔、閉気孔の区別は含水状態の重量増加量（開気孔部の体積に相当）で測定できる。

【0010】本発明の骨格部を成す多孔質圧電性セラミックスの気孔形状は球状である。球状気孔とすることによって高気孔率を達成できた。球状気孔としない場合、機械的強度は低くなり、その結果、小さな衝撃力でさえ素子自体が破損する危険性がある。

40 【0011】本発明において気孔径は0.05～5mmである。球状気孔とすることにより、気孔率を高くできる。0.05mm未満の気孔径は製法上、その製造が困難である。一方、気孔径が5mmを越えると得られる素子の機械的強度は低下し、実用に耐えない。

【0012】本発明の材料の気孔率は50～85%である。気孔率が50%未満では音響インピーダンスの低減が不十分である。一方、気孔率が85%を越えると機械的強度が低下し、実用に耐えない。

【0013】本発明の材料の骨格部を形成する多孔質圧電セラミックスは、連通気孔を有する。連通気孔とすることによりその気孔部を樹脂で置換でき、完全に複合化できる。連通気効率（開気孔率）は95%以上、換言すれば、閉気孔率が5%未満であるのが好ましい。

50 【0014】これら気孔径及び気孔率は、複合される樹

脂の粘性、誘電率、弾性率、剛性率、音速、その他圧電性能等を鑑み、最終製品である本発明の圧電複合材料の各物性値が所望の値となるよう適宜決定する。

【0015】本発明の圧電性セラミックスの素材としては、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、マグネシウムニオブ酸鉛、チタン酸バリウム、ニオブ酸コバルト、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等が挙げられる。これらの内キュリー温度が高く、圧電性の高いチタン酸ジルコン酸鉛が特に好ましい。

【0016】本発明の多孔質圧電性セラミックスの開気孔部は樹脂によって埋められた形態をとる。開気孔のほとんど部分は樹脂によって埋められ、気泡（樹脂で埋められず空気が残存する部分）はできるかぎり排除するのが好ましい。

【0017】樹脂としては、シリコーン、エポキシ、パラフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル、スチレン、メラミン、フェノール等の強誘電性を示さない樹脂、或いは、PVDF、VDF-TrFE共重合体、VDF-TeFe共重合体、DVCN-VAc共重合体等の強誘電性を示す樹脂が挙げられる。これらの内、触媒等の添加により容易に重合の開始をコントロールできるエポキシ、シリコーン、アクリル等の樹脂が好ましい。

【0018】本発明の圧電複合材料の物性は、骨格を成す多孔質圧電性セラミックスの材質及び気孔率、及び、複合化する樹脂の材質によって一義的に決定される。従って所望の特性は従来報告されている圧電複合材料の設計指針に従い自由に設定できる。

【0019】以下、本発明の材料の製造方法について記述する。先ず、多孔質圧電性セラミックスを作製する。多孔質圧電性セラミックスは、従来報告されている公知のセラミックス多孔質体の製造方法で作製できるが、例えば特願平6-54223号公報に示されるように気孔形成材である発泡したポリスチロール球と、硬化型樹脂を含有する圧電性セラミックス粉体の水性スラリーを混合し、その後前記混合物を硬化せしめ、次いで焼成することによって製造するのが好ましい。

【0020】具体的には、少なくとも圧電性セラミックス粉体、硬化型樹脂、及び水からなる水性スラリーを用意し、このスラリーと所望の気孔径を有する発泡したポリスチロール球及び硬化剤を混合後、硬化型樹脂を硬化せしめ、次いで乾燥、脱脂、焼成工程を経て、多孔質圧電性セラミックス体を作製するのが好ましい。

【0021】圧電性セラミックス粉体としては、前記の通常使用されている圧電性セラミックス材料の粉体であるならば如何なるものを使用してもよい。圧電性セラミックス粉体の粒径は、水との混合によりスラリー化しやすい大きさのものをを用いるのが好ましい。具体的には、0.1~10 μ mの中心粒子径をもった粉体が好まし

い。0.1 μ m未満では、スラリーに必要な水の量が多

くなり、又、その粘度が高くなりすぎるため、その使用に際し支障をきたす等、作業上の問題があり、好ましくない。一方、10 μ mを越えた場合、スラリー中に粉体が沈殿し、均一に分散できない、或いは焼結性に劣るなどの問題が生じるため、好ましくない。

【0022】気孔形成材としては、発泡したポリスチロール球を使用するのが好ましい。発泡したポリスチロール球は、その体積に比して少量の有機物で構成されているため、脱脂が他の有機物に比べスムーズに実行できるという利点がある。発泡したスチロール球は、ポリスチレン球中にブタン等の発泡ガスを含有せしめたビーズを例えば100~140℃の蒸気中若しくは加温器で3分~20時間処理することにより製造するが、その際の発泡倍率は、好ましくは5倍以上である。発泡倍率が少なすぎる場合、脱脂が困難となり、又、空隙率を高くできない。本発明において、発泡したポリスチロール球を以下単に、発泡スチロール球と記す。

【0023】発泡スチロール球は、気孔形成材として使用されるため、最終製品である素子には残存せず、全て製造工程中に除去される。除去方法としては、発泡スチロール球を溶解する溶剤を用いる方法や、熱処理によって発泡スチロール球を焼却する方法等が挙げられるが、本発明の多孔質圧電性セラミックス素子を製造するには、30~60℃で発泡スチロール球を少量溶解するパラフィン系溶剤を予め発泡スチロール球表面にコーティングし、30~60℃で処理し該発泡スチロール球を少量溶解し、後述する脱脂工程で完全に焼却除去するのが好ましい。

【0024】発泡スチロール球は、上記のようにポリスチレン球中にブタン等の発泡ガスを含有せしめたビーズを例えば100~140℃の蒸気中若しくは加温器で3分~20時間処理することにより製造する。この発泡処理は、完全に発泡ガスが除去されるまで実施するのが好ましい。発泡ガスが残存している場合、その後成形体を乾燥させる等の加熱処理の段階で更にスチロール球が膨張し、成形体骨格を傷めるのが危惧される。具体的には、100~140℃の加熱処理によって発泡させるが、その処理時間の経過と共にポリスチレンは一旦大きく発泡し、発泡ガスが完全に除去された後、ポリスチレンの発泡は止まり、その後徐々に収縮する。従って収縮段階に至ったのを確認した上で発泡処理を終了し、そのスチロール球を使用するのが好ましい。

【0025】発泡スチロール球は、次いでスラリーと混合され一体となり、30~60℃型枠内で硬化するが、その時、発泡スチロール球に応力が働く。この応力が架かった状態で型枠から成形体を取り出すと成形体の骨格を傷める。そこでその応力を緩和するため、前述したように30~60℃の型枠内での硬化状態で発泡スチロール球が溶解するよう発泡スチロール球の表面に予めパラフィン系の溶剤をコーティングさせるのが好ましい。パ

ラフィン系の溶媒をコーティングすることにより発泡スチロール球は、30～60℃の比較的低温で溶解を開始する。

【0026】発泡スチロール球の粒径は、ポリスチレン球の大きさ、発泡ガスの含有量及び発泡条件により所望の粒径に適宜制御することができる。又、前述したように発泡ガスが完全に除去されたのちに継続して100～140℃で加温処理を施すとスチロール球は徐々に収縮するのを利用し、所望の粒径を得ることもできる。尚、発泡スチロール球の粒径は、最終製品の気孔径を決定するので、所望の気孔径を得るために、分級等して、予め粒径をそろえるのが好ましい。又、焼成に伴い、素子が焼成収縮するために、予め焼成収縮率を考慮し、この粒径を適宜選択するのが好ましい。

【0027】水性スラリーは、少なくとも前記の圧電性セラミックス材料粉体、硬化型樹脂及び分散媒体である水より成り、必要に応じて圧電性セラミックス粉体を効率よく安定に分散させるための解膠剤、スラリーの作業性を好適にするための粘性調整剤、エチレングリコールやポリエチレングリコール等の乾燥速度調整剤、気泡性を低減するための抑泡剤や消泡剤、pH調整剤等を含有せしめることができる。圧電性セラミックス粉体のスラリーの調整は常法に従い、ボールミルやアトライター等の分散装置を用いることにより作製される。

【0028】硬化型樹脂は、圧電性セラミックス粉体を含有するスラリー中において、硬化剤の添加と共にその硬化作用により骨格強度を高める。硬化型樹脂としては、反応により三次元状網目結合を形成する架橋反応型樹脂が好ましい。具体的にはアクリル、酢酸ビニル等のビニル系樹脂や、エポキシ、フェノール、尿素、メラミン、ウレタン等の可溶型又は分散型の樹脂等がある。これらのうち、解膠剤が有効に作用するアルカリ性領域で架橋反応が起きる水溶性のエポキシ樹脂が好ましい。

【0029】硬化型樹脂の含有量は、圧電性セラミックス粉体100重量部に対し、1～20重量部、好ましくは3～10重量部である。樹脂の含有量が少なすぎる場合、硬化後の成形体の強度が小さくなり、一方、その含有量が多すぎる場合、この樹脂分の脱脂が困難となり、結果として何れの場合も最終製品の強度が小さくなる。

【0030】圧電性セラミックス粉体の水性スラリーと発泡スチロール球との混合は、単に発泡スチロール球とスラリーを容器内で攪はんして混合した後、型枠内に注入する、或いは予め容器内に発泡スチロール球を充填し、その空隙内にスラリーを流し込む等様々な方法がある。

【0031】硬化反応により骨格強度を高め、十分乾燥させた成形体は、次いで脱脂、焼成する。脱脂及び焼成は常法により実施される。脱脂工程は比較的穏やかな昇温速度で500～600℃迄昇温する事により、バインダー、発泡スチロール球等の有機物を除去する。この

際、新鮮な空気を炉内に流し、これを促進することもできる。焼成において、鉛等の高温にて蒸発を伴う圧電性セラミックスを使用する場合、これを捕うため密閉した容器中で、或いは、蒸発物質を発生する粉体中に埋め、所定の温度（通常1200～1350℃）にて焼成するのが好ましい。このようにして多孔質圧電性セラミックス体は作製できる。

【0032】次いで液状の樹脂を前記多孔質圧電性セラミックスの気孔部に浸透させ、気孔部を樹脂で置換する。液状の樹脂の粘度は低いほうが好ましい。具体的には、B型粘度計、回転速度6rpmにて2000cps以下の粘度であるのが好ましい。液状の樹脂でないと或いは粘度が高すぎると気孔、特に気孔細部に樹脂が浸透しない。

【0033】本発明において液状の樹脂としては、樹脂の融点以上に加熱され溶融状態にある樹脂、低分子量のモノマー状態にある樹脂、溶媒中に溶解またはエマルジョン化された状態にある樹脂、等が挙げられる。これら液状の樹脂は、その後の処理によって硬化させられる。そして本発明の圧電複合体が作製できる。

【0034】例えば、溶融状態にある樹脂ならば温度を下げることによって硬化する。具体的には、パラフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。又、モノマー状態にある樹脂ならば、重合触媒添加、紫外線照射等により重合反応を促進させ、高分子化し、硬化させる。具体的には、エポキシ、シリコン、アクリル等が挙げられる。又、溶媒中に溶解またはエマルジョン化された樹脂ならば溶媒を除去することにより硬化できる。これらの内、多孔質セラミックス体と強固に複合化させるためエポキシ、シリコン、アクリル等を触媒等の添加により重合を開始をコントロールし、硬化させる方法が好ましい。

【0035】気孔部への樹脂置換に際し、圧力を調整したり、あるいは温度を調整したりして効果的に樹脂が気孔部に浸透させるのが好ましい。作製した圧電複合材料は、次いで所望の形状に加工し、電極を設置し、分極処理を施すことによって圧電材料の素子として使用できる。

【0036】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【実施例】

実施例1

先ず、多孔質圧電性セラミックスを作製する。本実施例では材質としてチタン酸ジルコン酸鉛（以下PZTと表記）を用いた。各種品番の発泡スチロール原料（エスレンビーズ、積水化成工業（株）製）を105℃で10分間発泡した。次いで、発泡スチロール球（発泡倍率10倍）に流動パラフィン（和光試薬）を表面にコーティングした。次いで、50×100×100mm寸法のポリプロピレン製メス型容器に振動充填した後、中央に注

入口を有するオス型にて、 $40 \times 100 \times 100$ mm寸法に圧縮して発泡スチロール成形体を用意した。

*

*【0037】次いで、以下に示す組成の圧電性セラミックス粉体のスラリーをボールミルを用いて作製した。

〔スラリー組成〕

PZT (チタン酸ジルコン酸鉛) 粉末
(PE-650 富士チタン工業 (株) 製)

100重量部

架橋反応型水溶性エポキシ樹脂
(EX-321 長瀬化成 (株) 製)

8重量部

水

18重量部

分散剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩)

1重量部

硬化剤 (トリエチレントラミン)

1重量部・・・後から混合

【0038】尚、硬化剤は、ボールミル混合した後スラリーを 5°C 以下に冷やした状態で混合した。作成したスラリーを予め用意した発泡スチロール成形体の上部注入口より素早く注入した。その後、 50°C で3時間硬化させ、成形体を型枠から取り出し、温度 70°C 湿度 90% で10時間、温度 90°C 湿度 90% で10時間、温度 110°C 湿度 80% で20時間放置し、成形体を得た。得られた成形体は充分乾燥しており、又、発泡スチロールも充分収縮しており骨格を傷めていないことを確認した。次いで、 1230°C で2時間焼成し多孔質圧電性セラミックス焼成体を得た。焼成時の昇温速度は、脱脂を伴う 400°C までを $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、その後を $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

【0039】このようにして発泡スチロールの直径及び混合量を変化させ、表1に示すように各種の気孔率、気孔径を有する多孔質圧電性セラミックス体を作製した。尚、得られた多孔質圧電性セラミックス素子の気孔率、気孔径、開気孔率及び曲げ強度を以下に示す方法によって測定した。又、比較のため、従来提案されている多孔質体に関しても同一粉末を使用して試作し、それらの性能も測定した。

【0040】〔気孔率〕下記の式に基づき、焼結体の気孔率を算出した。

$$\text{気孔率} = (1 - \rho / \rho_t) \times 100 (\%)$$

ρ : 焼結体のかさ密度 (kg/m^3)

ρ_t : 用いたセラミックスの理論密度 (kg/m^3)

〔気孔径〕光学顕微鏡にて観察した。

〔開気孔率〕

$$\text{開気孔率} = (\text{開気孔体積} / \text{気孔体積})$$

〔曲げ強度〕 $6 \times 8 \times 50$ mm寸法に試験片を切り出し、クロスヘッドスピード $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ 、スパン 40 mm の条件で、三点曲げ強度を測定した。

【0041】次いで、架橋反応型水溶性エポキシ樹脂 (EX-321 長瀬化成 (株) 製) 100重量部及びトリエチレントラミン15重量部を 5°C 以下に冷却した状態で混合し、未硬化の液状樹脂を調製した。その際樹脂の粘度は、回転速度 6 rpm で 400 cps であった。調製した液状樹脂は、先に作製した多孔質圧電性セラミックス体と排気罐内で混合し、排気しながら気孔部の空気を効果的に追い出し、気孔部に樹脂で置換した。排気を終えたのち室温にて24時間放置し、樹脂を完全に硬化させ本発明の圧電複合材料を得た。得られた圧電複合材料の音響インピーダンスを以下に示す方法によって測定した。

【0042】〔音響インピーダンス〕 $6 \times 6 \times 15$ mm寸法に試験片を切り出し、対向する面に銀電極を塗布した。これを 120°C のシリコンオイル中で $1 \sim 2 \text{ kV}/\text{mm}$ で1時間分極処理を行い、多孔質圧電性セラミックス素子を作製した。この素子を用いて共振周波数を測定し、以下の式に基づき、音響インピーダンスを算出した。

$$\text{音響インピーダンス} = 2 \times l \times f_r \times \rho$$

l : 振動の伝搬方向の長さ (m)

f_r : 共振周波数 (Hz)

ρ : 焼結体のかさ密度 (kg/m^3)

【0043】以上の結果を表1に示す。

〔表1〕

No	気孔率 (%)	気孔径 (%)	開気孔率 (%)	曲げ強度 (kgf/cm ²)	音響インピーダンス ($\times 10^6$ kg/m ² S)
1 ※	50	0.02	97	60	12
2	55	0.05	98	46	4.2
3	75	1	100	28	2.0
4	79	5	100	23	2.0
5 ※	80	7	100	5	1.9
6 ※	30	0.08	60	62	18
7	50	0.09	95	43	5.0
8	75	0.10	99	33	2.2
9	85	0.10	99	21	1.9
10 ※	90	0.11	99	4	1.6
11 ※	77	0.3	100	2	2.2
12 ※	76	0.3	100	3	2.1

※印は比較例

11※：比較例 ウレタンフォームを利用し、作製した多孔質圧電性セラミックス素子

12※：比較例 棒状の圧電性セラミックスを三次元的に組み上げて作製した多孔質圧電性セラミックス素子

表1の結果より、気孔径の適正範囲は、0.05～5mm、気孔率の適正範囲は、50～85%である。又、連通球状気孔であることが肝要であった。

【0044】比較例

実施例1と同一の樹脂及びPZT粉体を用いて、体積比70：30の割合で単純に混合し、硬化させ、PZTとエポキシ樹脂の複合体を作製した。作製した複合体を実施例1と同様に6×6×15mm寸法に切り出し、電極を設置し、分極処理を試みた。しかしながら、PZT粉末が接触していないためか、分極が不十分であり、ソナー等の素子として好ましくないことが判明した。

【0045】実施例2

表2に示すように各種の粘度を有する樹脂を用いて実施例

1のNo.4と同一条件で圧電複合材料を作製し、多孔質圧電性セラミックス体と樹脂との複合化状態を調査した。樹脂の粘度及び樹脂との複合化状態は以下に示す方法によって測定した。

【0046】〔粘度〕B型粘度計（東京計器（株）製）を用いて回転速度6rpmの条件で測定した。

〔複合化状態〕

×：樹脂はほとんど浸透しない。

○：気孔細部にまで樹脂は浸透していない。

◎：気孔細部にまで樹脂は完全に浸透している。

【0047】

〔表2〕

No	樹脂	粘度(cps)	複合化状態
13	KE-68 信越シリコン (株) 製	10000	○
14	TSE3503 東芝シリコン (株) 製	2000	●
15	SH500S 根上工業 (株) 製	5000	○
16	NKエマル3G 新中村化学 (株) 製	100	●

表中でNo13, No14はシリコン系、No15,
No16はアクリル系の樹脂である。

【0048】

【発明の効果】本発明により、音響インピーダンスが生*

* 体や水の音響インピーダンスと同等レベルまで低減さ
れ、且つ分極処理が容易な圧電複合材料が提供できる。

又、この材料は、本発明の製造方法により製造すること
ができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁴

H01L 41/193

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所